## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



03-B-060-AWO

### 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Dezember 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsmummer WO 00/73014 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 20/02

B23K 35/363,

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/04777

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. Mai 2000 (25.05.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Dentsch

(30) Angaben zur Priorität:

199 25 301.3

2. Juni 1999 (02.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SOLVAY FLUOR UND DERIVATE GMBH [DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SESEKE-KOYRO, Ulrich [DE/DE]; Uhlandstrasse 6, D-34246 Vellmar (DE). FREHSE, Joachim [DE/DE]; Breithauptstrasse 2, D-30625 Hannover (DE). BECKER, Andreas [DE/DE]; Martin-Ottens-Ring 7, D-29331 Lachendorf (DE).
- (74) Anwalt: LAUER, Dieter; Solvay Pharmaceuticals GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der f\(\text{iir}\) \(\text{Anderungen}\) der Anspr\(\text{uchen}\) geltenden
  Frist; Ver\(\text{offentlichung}\) wird wiederholt, falls \(\text{Anderungen}\)
  eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



(54) Title: COMPONENTS COATED WITH AN ALUMINIUM-SILICON ALLOY

(54) Bezeichnung: MIT ALUMINIUM-SILICIUM-LEGIERUNG BESCHICHTETE BAUTEILE

(57) Abstract: The invention relates to components consisting of aluminium or aluminium alloys. A coating consisting of an aluminium-silicon alloy can be deposited on said components by applying alkali-metal hexafluorosilicate and by heating the same. The alloy layer is effectively protected against re-oxidation by a non-corrosive potassium fluoroaluminate layer which forms simultaneously.

(57) Zusammenfassung: Auf Bauteile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen kann durch Aufbringen von Alkalimetallbexafluorsilikat und Erhitzen eine Beschichtung aus Aluminium-Silicium-Legierung abgeschieden werden. Durch eine sich gleichzeitig ausbildende nicht-korrosive Kaliumfluoraluminat-Schicht wird die Legierungsschicht wirksam vor einer Reoxidation geschützt.

WO 00/73014 PCT/EP00/04777

Mit Aluminium-Silicium-Legierung beschichtete Bauteile

#### Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Abscheidung einer Aluminium-Silicium-Legierung auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen, die danach erhaltenen Bauteile und ein Verlötungsverfahren.

Techniken zum Verlöten von Bauteilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen sind bekannt. Die Bauteile werden unter Zuhilfenahme eines Lotmetalls und eines Flußmittels unter Erhitzen miteinander verbunden. Dabei kann man das Lotmetall entweder separat zusetzen oder man kann mit Lotmetall plattierte Bauteile einsetzen. Als Flußmittel werden bevorzugt Kaliumfluoraluminate und/oder Cäsiumfluoraluminate eingesetzt.

Das US-Patent 4,906,307 offenbart ein Verfahren zum Verlöten von Bauteilen aus Aluminiumlegierung. Dabei werden lotplattierte Bauteile mit einem Flußmittel aus 70 bis 90 Gew.-% Kaliumhexafluorsilikat und 30 bis 10 Gew.-% Aluminiumtrifluorid, unter Zusatz von Lithiumfluorid und Natriumfluorid eingesetzt. Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 810 057 offenbart Flußmittel zum Aluminiumlöten, die bis zu 20 Gew.-% eines Metallfluorsilikats (neben einem Fluoraluminatkomplex, beispielsweise Kaliumtetrafluoraluminat) aufweisen können. Mit bestimmten Alkalimetallfluorsilikaten in bestimmten Gewichtsbereichen ist auch lotfreies Löten möglich.

Die deutsche Patentanmeldung 196 36 897 offenbart, daß man Aluminiumbauteile lotfrei miteinander verlöten kann, sofern man ein Flußmittel verwendet, welches 6 bis 50 Gew.-% Kaliumhexafluorsilikat und weiterhin Kaliumfluoraluminat enthält.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit welchem sich eine Aluminium-Silicium-Legierung auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen (bzw. entsprechenden Bauteilen) aufbringen läßt, ohne daß eine Plattierung durch Aufwalzen eines Lotmetalls notwendig wäre. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Verlöten von Bauteilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, bei welchem der separate Zusatz eines Lotmetalls nicht notwendig ist. Diese Aufgaben werden durch das erfindungsgemäße Verfahren und die hierbei erhaltenen Bauteile gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Aluminium oder einer Aluminiumlegierung mit einer Beschichtung, welche eine Aluminium-Silicium-Legierung aufweist, sieht vor, daß man Aluminium oder eine Aluminiumlegierung mit Alkalimetallhexafluorsilikat beschichtet und erhitzt, bis sich die Aluminium-Silicium-Legierung ausbildet.

Bevorzugte Alkalimetallhexafluorsilikate sind Kaliumhexafluorsilikat, Cäsiumhexafluorsilikat oder deren Gemische, ganz besonders Kaliumhexafluorsilikat.

Es ist besonders bevorzugt, das Alkalimetallfluorsilikat mit einem Flächengewicht von 30 bis 60 g/m² aufzubringen. Dies kann beispielsweise durch elektrostatische Aufbringung des trockenen Hexafluorsilikat-Pulvers oder aus wäßriger Phase (Lösung oder Suspension des Silikats) erfolgen. Bei gerin-

geren Flächengewichten ergibt sich eine dünnere, bei höheren Flächengewichten eine dickere Legierungsschicht. Legierungsbildung zum Verbinden von Bauteilen tritt bereits bei Flächengewichten ab 5 g/m² auf. Für die meisten Anwendungen zeigt sich ein Flächengewicht von mindestens 20 g/m² bis 60 g/m² vorteilhafter, weil dann entsprechend mehr Legierungsmetall für eine stabile Verlötung (stärkere Lotnaht) des Ensembles bereitgestellt werden kann.

Dabei wird es in Form einer Aufschlämmung in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln oder auch als Paste auf die verbindenden Werkstoffe aufgebracht. Diese Aufschlämmungen enthalten zweckmäßig 15 bis 75 Gew.-% des Hexafluorsilikats. Außer Wasser werden auch organische Flüssigkeiten, insbesondere Alkohole, wie Methanol, Athanol, Propanol oder Isopropanol, oder Polyole eingesetzt. Andere organische Flüssigkeiten, die verwendet werden können, sind Äther, z.B. Diäthylenglykolmonobutyläther, Ketone wie Aceton, Ester von einbasigen Alkoholen, Diolen oder Polyolen. Binder für die Anwendung als Paste ist beispielsweise Ethylcellulose. Mittels Filmbildnern, gewöhnlich handelt es sich um Polymere, die in organischen Lösemitteln wie Aceton löslich sind, kann den Hexafluorsilikat auf das Bauteil aufgebracht werden. Sie ergeben nach dem Verdampfen des Lösemittels einen fest haftenden Film. Geeignete Polymere sind beispielsweise Acrylate oder Methacrylate.

Material mit einem feinteiligen Kornspektrum ist besonders gut für die Naßbefluxung geeignet. Material mit einem gröberen Kornspektrum ist besonders gut für die Trockenbefluxung geeignet. Material mit gewünscht feinem bzw. gröberem Kornspektrum kann nach bekannten Methoden erzeugt werden. Üblicherweise setzt man Alkalilauge mit Hexafluorokieselsäure ein (Vorläufer sind auch brauchbar, z. B. Alkalicarbonat). Es ist allgemein bekannt, wie die Korngröße zu beeinflussen ist. Kleinere Kristalle entstehen bei niedriger Reaktionstempera-

4

tur, schneller Reaktion, schneller Trocknung und starker Bewegung der Reaktionsmischung. Größere Kristalle entstehen bei höherer Temperatur, Stehenlassen über der Mutterlauge, geringer Bewegung der Reaktionsmischung und langsamer Vermischung der Reaktanten.

Hexafluorsilikat bzw. diese enthaltende Gemische, die im wesentlichen Partikel in einer Korngröße von 8 bis unter 20  $\mu m$ , z. B. bis zu 18  $\mu m$  aufweisen, sind sehr gut zur Trokkenbefluxung brauchbar. So konnte  $K_2SiF_6$  mit  $X_{D10}=2.04~\mu m$ ,  $X_{D50}=6.94~\mu m$  und  $X_{D90}=12.35~\mu m$  und einem mittleren Korndurchmesser von 6.94  $\mu m$  erzeugt werden. Ein anderes Produkt war noch feiner, mit einer  $X_{D50}$  von 4.6  $\mu m$ . Diese Korngrößenangabe bezieht sich auf den mittleren Korndurchmesser für 50 % der Teilchen  $(X_{D50})$ , bestimmt durch Laserbeugung. Flußmittel, welche im wesentlichen Partikel in einem Korngrößenbereich von 1 bis 12.5  $\mu m$  aufweisen, sind als Aufschlämmung in Wasser oder organischen Flüssigkeiten besonders gut nach dem Naßbefluxungsverfahren aufbringbar.

Bevorzugt erhitzt man das Aluminium oder die Aluminiumlegierung auf eine Temperatur im Bereich von 400 bis 610 °C, vorzugsweise 540 bis 610 °C, um die Aluminium-Silicium-Legierung auszubilden. Bei Verwendung von Kaliumhexafluorsilikat erhitzt man vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich von 570 bis 600 °C.

Dabei kann man das Beschichten und Verlöten in einem Arbeitsgang durchführen. Es bildet sich zunächst die Legierung aus, dann erfolgt das Verlöten. Es ist auch möglich, das Beschichten und Löten zeitlich zu trennen. Die Bauteile werden zunächst beschichtet. Dann läßt man sie üblicherweise abkühlen und bewahrt sie auf, bis unter erneutem Erhitzen die Verlötung erfolgt. Beschichten und Verlöten können hier natür-

lich auch räumlich getrennt sein. Das Verfahren ist deshalb sehr flexibel.

Es wurde festgestellt, daß Bauteile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, die erfindungsgemäß mit einer Aluminium-Silicium-Legierung beschichtet sind, ohne Lotzusatz verlötet werden können, beispielsweise nach der Methode des Flammlötens oder des Ofenlötens, sofern zwischen Aufbringen der Beschichtung und dem Verlöten nicht so viel Zeit vergangen ist, daß es zu einer Alterung der Oberfläche der zu verlötenden Teile oder Stellen gekommen ist. Ist zwischen dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren und dem sich anschließenden Verlötungsverfahren eine solche Zeitspanne vergangen, daß es zu einer Alterung der Oberfläche gekommen ist, kann man ein Flußmittel, beispielsweise auf Basis von Kaliumfluoraluminat oder Cäsiumfluoraluminat, verwenden. Der Vorteil ist, daß gewünschtenfalls eine sehr niedrige Flächenbeladung mit dem Flußmittel, beispielsweise im Bereich von 2 bis 30 g/m<sup>2</sup>, erfolgen kann.

Gemäß einer Ausführungsform verwendet man reines Alkalimetallhexafluorsilikat. Dabei kann es sich um ein Gemisch von Alkalimetallhexafluorsilikaten handeln.

Gemäß einer anderen Ausführungsform kann ein Flußmittel auf Fluoraluminatbasis, beispielsweise Kaliumfluoraluminat und/oder Cäsiumfluoraluminat gleichzeitig mit dem Alkalimetallhexafluorsilikat oder nach Erzeugen der Legierungsbeschichtung aufgebracht werden. Das Fluoraluminat liegt in einer Menge von maximal 15 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Alkalimetallhexafluorsilikat, vorzugsweise in einer Menge von maximal 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von maximal 5 Gew.-% vor, sofern man gemäß dieser Ausführungsform arbeitet. Ein solches Gemisch ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

WO 00/73014 PCT/EP00/04777

6

Der Begriff Bauteile aus Aluminium oder Aluminiumlegierung" steht im Rahmen der vorliegenden Erfindung für solche
Bauteile, die, wenn sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
beschichtet sind, insbesondere durch Verlöten zu Ensembeln
(Baugruppen) zusammengesetzt werden. Unter "Bauteile" werden
auch Vorfabrikate verstanden, beispielsweise Aluminiumbleche,
Aluminiumprofile, Aluminiumrohre oder andere Formen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, die nach weiterer Bearbeitung zu Bauteilen weiterverarbeitet werden, die ihrerseits
dann zu Ensembeln verlötet werden können. Beispielsweise handelt es sich um Bauteile, die nach dem Verlöten Kühler, Wärmetauscher oder Verdampfer ergeben.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene, mit einer Aluminium-Silicium-Legierung beschichtete Bauteile aus Aluminium oder Aluminiumlegierung.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Bauteile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen können, gegebenenfalls unter Zusatz eines Lötflußmittels wie Kaliumfluoraluminat, Cäsiumfluoraluminat oder deren Gemischen, verlötet werden. Dies erfolgt in an sich bekannter Weise, beispielsweise in einem Lötofen oder durch Flammenlöten bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 610 °C je nach Flußmittel.

Die Erfindung weist den Vorteil auf, daß die Bauteile, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wurden, sofort ohne Zusatz eines Flußmittels verlötet werden können. Sofern man ein Flußmittel für später auszuführende Verlötungen zusetzt, kann man dieses mit einem niedrigen Flächengewicht aufbringen. Die neben der Legierungsschicht sich aus-

7

bildende Alkalifluoraluminatschicht schützt wirksam vor Reoxidation.

#### Beispiel 1:

Herstellung eines mit Aluminium-Silicium-Legierung beschichteten Aluminiumbauteils.

Ein Coupon aus Aluminium (Größe: 25x25 mm) wurde mit  $40~g/m^2$   $K_2SiF_6$  belegt und dieses mittels Isopropanol homogen verteilt. Der Coupon wurde nach dem Abdampfen des Lösemittels in einem Ofen unter Stickstoffatmosphäre auf  $600~^{\circ}$ C erhitzt (CAB-Verfahren = Controlled Atmosphere Brazing). Nach diesem Temperaturzyklus wurde der Coupon nach dem Abkühlen aus dem Ofen genommen. Es hatte sich eine metallisch glänzende Al-Si-Oberfläche auf dem Coupon gebildet.

#### Beispiel 2:

Verlöten von mit Al-Si-Legierung beschichteten Aluminiumbauteilen

Der gemäß Beispiel 1 hergestellte Coupon wurde mit 5 g/m² Kaliumfluoraluminat-Flußmittel (Nocolok<sup>R</sup>, Warenzeichen der Alcan Corp.; Lieferant: Solvay Fluor und Derivate GmbH) belegt und, unter Zuhilfenahme von Isopropanol, homogen verteilt. Auf dem Coupon wurde dann ein Aluminiumwinkel aufgelegt, das Ensemble in den Lötofen gebracht und erneut wie in Beispiel 1 behandelt.

Nach dem Verlöten wurde der Coupon mit dem Aluminiumwinkel entnommen. Der Winkel war unter Ausbildung einer Lotnaht zu 100 % fest und homogen mit dem Coupon verlötet.

8

#### Beispiel 3:

Einstufige Verlötung chne Lotzusatz

Ein Coupon aus Aluminium (Größe: 25x25) wurde mit 20 g/m²  $K_2SiF_6$  belegt und dieses mittels Isopropanol homogen verteilt. Auf dieser so vorbereiteten Fläche wurde ein 90°-Aluminium-Winkel mit einer Gesamtlänge von 40 mm aufgesetzt. Dieses Ensemble wurde daraufhin in einem Ofen unter Stickstoffatmosphäre auf 600 °C erhitzt (CAB-Verfahren = Controlled Atmosphere Brazing). Nach diesem Temperaturzyklus wurde der Coupon nach dem Abkühlen aus dem Ofen genommen. Es hatte sich eine starke, vollständig umlaufende Lotnaht zwischen beiden Einzelteilen ausgebildet.

#### Patentansprüche-

- 1. Verfahren zur Herstellung von Aluminium oder einer Aluminiumlegierung mit einer Beschichtung, welche eine Aluminium-Silicium-Legierung aufweist, wobei man Aluminium oder eine Aluminiumlegierung mit Alkalimetallhexafluorsilikat beschichtet und erhitzt, bis sich die Aluminium-Silicium-Legierung ausbildet.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Kaliumhexafluorsilikat, Cäsiumhexafluorsilikat oder deren Gemische verwendet.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkalimetallfluorsilikat mit einem Flächengewicht von 30 bis 60 g/m² aufbringt.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aluminium oder die Aluminiumlegierung auf eine Temperatur im Bereich von 540 bis 610 °C aufheizt, um die Aluminium-Silicium-Legierung auszubilden.
- 5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Legierung ohne Zusatz von Aluminiumfluorid oder Alkalifluoraluminaten ausbildet.
- 6. Bauteile aus Aluminium oder Aluminiumlegierung, beschichtet mit einer Aluminium-Silicium-Legierung nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 5.
- 7. Verfahren zum Verbindungen von Bauteilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, wobei man die Bauteile gemäß

einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 5 mit einer Aluminium-Silicium-Legierung beschichtet und, gegebenenfalls unter Zusatz eines Lötflußmittels, verlötet.

- 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ohne Zusatz von Flußmitteln, insbesondere ohne Zusatz von Aluminiumfluorid oder Alkalifluoraluminaten verlötet.
- 9. Gemisch umfassend 99,5 bis 85 Gew.-% Alkalifluorsili-kat und 0,5 bis 15 Gew.-% Alkalifluoraluminat.
- 10. Gemisch nach Anspruch 9, umfassend 99 bis 85 Gew.-% Alkalifluorsilikat und 1 bis 15 Gew.-% Alkalifluoraluminat, wobei Alkali für K oder Cs steht.
- 11. Gemisch nach Anspruch 9, umfassend 99 bis 90 Gew.-% Alkalifluorsilikat und 1 bis 10 Gew.-% Alkalifluoraluminat, wobei Alkali für K oder Cs steht.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr nal Application No PCT/EP 00/04777

A. CLASSIF	EICATION OF SUBJECT MATTER B23K35/363 C23C20/02		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classificat	on and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED currentation searched (classification system followed by classification	n symbols)	
Minimum do	B23K C23C	,	*
:		,	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	ch documents are included in the fields se	arched
Electronic di	ata base consulted during the international search (name of data bas	and, where practical, search terms used	)
	ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
[	oc, 1141, 1172 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2		į
			•
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
C. DOCUM	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to daim No.
Category	Ollator of good for a		
x	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN	·	1
<b> </b>	vol. 1997, no. 02,	~	
·	28 February 1997 (1997-02-28) & JP 08 267229 A (KAWAKATSU ICHIR	0)	
	15 October 1996 (1996–10–15)		
	abstract		
	EP 0 810 057 A (ADVANCE RES CHEM	TNC)	9
l Y	3 December 1997 (1997-12-03)	21.07	
	claims		
	US 4 906 307 A (FUJIYOSHI TATUYA)		9
Y	6 March 1990 (1990-03-06)	•	
	cited in the application		
	claims		·
	-	/	
1			
l			
X Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
° Special c	ategories of cited documents:	"T" later document published after the int	emational filing date
"A" docum	nent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	neory underlying the
"E" earlier	idered to be of particular relevance r document but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the	claimed invention
31. 4000 100	date nent which may throw doubts on priority_claim(s) or	cannot be considered novel or canno involve an inventive step when the d	ocument is taken alone
citati	h is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in- document is combined with one or n	nventive step when the
othe	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or reans	ments, such combination being obvi	ous to a person skilled
"P" docum	nent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	*&* document member of the same pater	at family
Date of the	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international s	earch report
	24 October 2000	31/10/2000	
Name and	d mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Riiswiik		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Mollet, G	

1

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern nal Application No PCT/EP 00/04777

	WALL DOOLNESTED CONCIDENED TO BE BEI SVANT	PC1/EP 00/04///
Category °	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 36 897 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 12 March 1998 (1998-03-12)	
Ρ,Χ	cited in the application  DE 199 13 111 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE)  30 September 1999 (1999-09-30)  claims 1,8,11	9
P,X	GB 2 339 161 A (DENSO CORP ;SUMITOMO LIGHT METAL IND (JP)) 19 January 2000 (2000-01-19) claims	1
•		
		*
•		

1

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

. urmation on patent family members

Intern nat Application No PCT/EP 00/04777

Patent docur cited in search		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP 082672	29 A	15-10-1996	JP	2881289	В	12-04-1999
EP 081005	57 A	03-12-1997	US	5785770	Α	28-07-1998
US 490630	7 A	06-03-1990	JP	1202396		15-08-1989
1,5000	*		JP	2607585	<b>B</b>	07=05-1397
		<i>:</i>	JP	1104497	Α	21-04-1989
			JP	1143796	Α	06-06-1989
			JP	4075119	В	27-11-1992
			AU	584024		11-05-1989
			CA	1320416	Α	20-07-1993
DE 196368	397 A	12-03-1998	AU	721431	В	06-07-2000
DE 190500	337 76		ΑU	4382797	Α	02-04-1998
•			BR	9711987	Α	24-08-1999
		•	CZ	9900668	Α	13-10-1999
	•	•	WO	9810887	A	19-03-1998
	•		EP	0925143	Α	30-06-1999
			NO	991163	Α	10-03-1999
		•	PL	331432	Α	19-07-1999
			US	6019856	A	01-02-2000
DE 19913	111 A	30-09-1999	WO	9948641	A	30-09-1999
GB 23391	61 A	19-01-2000	JP	2000015481	Α .	18-01-2000

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern nales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04777 a. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes IPK 7 B23K35/363 C23C20/02 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B23K C23C IPK 7 Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. X PATENT ABSTRACTS OF JAPAN 1 vol. 1997, no. 02, 28. Februar 1997 (1997-02-28) & JP 08 267229 A (KAWAKATSU ICHIRO). 15. Oktober 1996 (1996-10-15) Zusammenfassung EP 0 810 057 A (ADVANCE RES CHEM INC) Y Dezember 1997 (1997-12-03) **Ansprüche** US 4 906 307 A (FUJIYOSHI TATUYA) Y 6. März 1990 (1990-03-06) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Siehe Anhang Patentfamilie Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beiegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie O° Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 P° Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach \*& \* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 24. Oktober 2000 31/10/2000 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Mollet, G

1

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr nales Aktenzeichen
PCT/EP 00/04777

DE 196 36 897 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 12. März 1998 (1998-03-12) in der Anmeldung erwähnt  ,X  DE 199 13 111 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 30. September 1999 (1999-09-30) Ansprüche 1,8,11	C.(Fortsetz	ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
12. März 1998 (1998-03-12)   1n der Anmeldung erwähnt	Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
30. September 1999 (1999–09–30) Ansprüche 1,8,11  X GB 2 339 161 A (DENSO CORP ;SUMITOMO LIGHT METAL IND (JP)) 19. Januar 2000 (2000–01–19) Ansprüche	Α	12. März 1998 (1998-03-12)	
METAL IND (JP)) 19. Januar 2000 (2000-01-19) Ansprüche	P,X	30. September 1999 (1999-09-30)	9
	P,X	METAL IND (JP)) 19. Januar 2000 (2000-01-19)	1
			- 21
			. "
		·	
			·
			·
			·
		·	
		·	
		·	
		·	
į l			1

### . INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung. , die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen PCT/EP 00/04777

	lecherchenberich artes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung	1	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP	08267229	Α	15-10-1996	JP	2881289	В	12-04-1999
EP	0810057	Α .	03-12-1997	US	5785770	A	28-07-1998
US	4906307	Α	06-03-1990	JP	1202396	Α	15-08-1989
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	JP	2607585	В.	07-05-1997
	•			JP	1104497	Α	21-04-1989
				JP	1143796	Α	06-06-1989
				JP	4075119	В	27-11-1992
			•	AU	584024	. <b>A</b>	11-05-1989
			. ·	CA	1320416	A	20-07-1993
DE	19636897	Α	12-03-1998	AU	721431	В	06-07-2000
				AU	4382797	Α	02-04-1998
				BR	9711987	Α	24-08-1999
			•	CZ	9900668	Α .	13-10-1999
				WO	9810887	Α	19-03-1998
				EP.	0925143	Α	30-06-1999
				NO	991163	Α	10-03-1999
			•	PL	331432	Α	19-07-1999
				US	6019856	A	01-02-2000
DE	19913111	Α	30-09-1999	WO	9948641	A	30-09-1999
GR	2339161	Α	19-01-2000	JP	2000015481	Α	18-01-2000